

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-097371

(43)Date of publication of application : 09.04.1990

(51)Int.Cl. A23L 3/3436

(21)Application number : 63-250578

(71)Applicant : NISSIN FOOD PROD CO LTD

(22)Date of filing : 04.10.1988

(72)Inventor : SHIRATAKE TAKUMI
IWAKI HIROSHI
CHIBA MASARU
YAMAZAKI MASAHIRO

(54) PRODUCTION OF EDIBLE DEOXIDANT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an edible deoxidant capable of being directly added to foods, suitable for wide uses, having high oxygen absorbing rate and excellent shelf stability by supporting glucose and glucose oxidase catalase together with water on a water-retaining carrier and freeze-drying.

CONSTITUTION: (A) $\leq 50\%$ (dry weight) aqueous solution of glucose and (B) an aqueous solution containing 300-1,000 units (one unit is an amount to absorb 1.0×10^{-3} ml oxygen in one minute) based on 40ml air in packed material of glucose oxidase catalase are added to (C) a carrier and (D) a buffering agent in an amount to make pH5.0-8.0 in using a deoxidant. The amount of water in the aqueous solutions is 15-25 times as much as that of the carrier. Then the blend is freeze-dried to give the aimed edible deoxidant.

⑫ 公開特許公報(A)

平2-97371

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)4月9日

A 23 L 3/3436

7329-4B

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 可食性脱酸素剤の製造方法

⑰ 特 願 昭63-250578

⑱ 出 願 昭63(1988)10月4日

⑲ 発 明 者 白 武 巧 大阪府大阪市淀川区西中島4丁目1番1号 日清食品株式会社内

⑲ 発 明 者 岩 城 博 志 大阪府大阪市淀川区西中島4丁目1番1号 日清食品株式会社内

⑲ 発 明 者 千 葉 勝 大阪府大阪市淀川区西中島4丁目1番1号 日清食品株式会社内

⑲ 発 明 者 山 崎 真 宏 大阪府大阪市淀川区西中島4丁目1番1号 日清食品株式会社内

⑳ 出 願 人 日 清 食 品 株 式 会 社 大阪府大阪市淀川区西中島4丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 角 田 嘉 宏

明 細 書

1. 発明の名称

可食性脱酸素剤の製造方法

2. 特許請求の範囲

グルコース及びグルコースオキシダーゼ・カタラーゼを水と共に吸水性及び保水性を有する担体に担持せしめ、次いでこの担体を凍結乾燥することを特徴とする可食性脱酸素剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、食品を脱酸素保存するための可食性脱酸素剤の製造方法に関する。

(従来技術)

従来、グルコースとグルコースオキシダーゼ・カタラーゼ製剤と水とを共存せしめることによる脱酸素能を利用して食品の保存性を向上させる方法としては、米国特許第2,758,932号明細書に記載の如く、グルコースオキシダーゼ・カタラーゼ製剤及びグルコースを含む水溶液を

ポリエチレン等の耐水性を備えたフィルム材料製の袋に封入し、これを食品と共に気密的に収納する方法や、特開昭49-86285号公報に記載の如く、グルコースオキシダーゼ・カタラーゼ及びグルコースを含む水溶液を架橋高分子材料の如き多孔性材料中に吸収せしめた後に、これを透気性を有する耐水性フィルム材料製の袋に封入し、使用に際しては、この封入された酸素吸収剤袋を食品と共に気密容器に収納する方法があった。しかしながら、前者の方法に於いては、該フィルム材料製の袋の透気性を利用する方法であるため、該フィルム材料製の袋はごく薄くせざるを得ず、該フィルム材料が破れ、収納された食品を汚損する欠陥がある。また、後者の方法では担体として比容積の大きな多孔質性材料を使用しているために、包装材料を余分に必要とし、更に、担体として特殊な材料を必要とする欠点を有していた。また、両者共、酸素吸収剤自体が保存食品に直接接触すると食品衛生上問題となつたものであった。

そこで、上記欠点を解決したものとして、特開昭57—83266号公報による技術がある。当該技術による脱酸素剤は、グルコース、グルコースオキシダーゼ・カタラーゼ製剤及びグルコースの結晶防止剤とする水相部と、常温で固形の可食性油脂及び乳化剤とよりなる油相部との油中水滴型エルジョン状態の可食性被覆材料としたものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記特開昭57—83266号公報により開示された可食性被覆材料では、油脂を材料として使用するため、適用できる食品がビーナッツ、ヘーゼルナッツまたはチョコレート等の、油脂を含有し且つ被覆が可能な固形食品に制限される。また、酸素を吸収する反応は水相部で行われるが、当該被覆材料では、水相部は油相部に取り囲まれているため、酸素の水相部への溶け込みが容易ではなく酸素吸収速度が著しく制限される。更に、水相部の被覆材料全体に対する重量の割合は、50%か、またはそれ

以下が適当とされるため、重量当たりの吸収酸素量は極めて少なく、脱酸素をより良く行うためには多量の被覆材料を必要とする。

本発明は上記の点に鑑み完成されたものであって、可食性にして直接食品に接触することができ、しかも使用前において脱酸素能を低下させない機能保持性が良好であり、使用に際しては十分な酸素吸収力を有する脱酸素剤を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記目的を達成するため検討を重ねた結果、次の知見を得、本発明を完成した。

グルコースオキシダーゼはグルコースを酸化し、グルコン酸及び過酸化水素を生成する反応 ($C_6H_{12}O_6 + H_2O + O_2 \rightarrow C_6H_{12}O_7 + H_2O_2$) を触媒し、カタラーゼはこの反応によって生成された過酸化水素を分解する反応

($2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$) を触媒する。

即ち、($2C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightarrow 2C_6H_{12}O_7$) なる反応

3

が進行し、この反応を利用して酸素吸収即ち外界の脱酸素の作用効果を得ることができる。また一方では、グルコースオキシダーゼの触媒する反応は水を必要とする反応であるため、乾燥によって反応を止めることができる。更に、乾燥に際しては、凍結乾燥を採用することにより、加熱による酵素の失活を防ぐことができる。かくして、当該処理により得られる凍結乾燥物は、吸湿しない限り反応を停止させたまま酸素吸収力を保持することができる脱酸素剤となるのである。従って、本発明の構成要旨とするところは、グルコース及びグルコースオキシダーゼ・カタラーゼを水と共に吸水性及び保水性を有する担体に担持せしめ、次いでこの担体を凍結乾燥することを特徴とする可食性脱酸素剤の製造方法である。

以下、本発明について詳細に説明する。

まず、本発明に於ける吸水性及び保水性を有する担体としては可食性のものが使用され、通常、セルロースパウダー、澱粉またはこれらの

4

適宜混合物が使用される。セルロースパウダーとしては、脱酸素剤を多孔質にするために通常200メッシュ以下のものを用いる。また、澱粉としては、馬鈴薯、トウモロコシ、米、小麦等の生澱粉またはそれらの加工澱粉（アルファ澱粉、デキストリン、可溶性澱粉等）を用いることができる。澱粉の使用により凍結乾燥前の水溶液中における酵素製剤等の含有物の沈澱を防ぐことができ、乾燥後の脱酸素剤の不均一をなくすと共に、型崩れするのを防ぐことができる。当該担体として澱粉とセルロースパウダーの混合物を使用する場合、保水性を良くするために、澱粉に対して1〜3倍重量のセルロースパウダーを用いることが好ましい。

本発明に使用するグルコースは、通常市販のものを使用でき、脱酸素剤中への添加量は、脱酸素剤の使用時に吸収すべき酸素の量に応じて決定される。ただし、脱酸素剤の乾燥重量に占めるグルコース含有量が50重量%を越えると、水溶液の凍結乾燥に時間がかかり、更に、乾燥

5

6

状態で脱酸素剤を保存する場合に保存中に脱酸素剤が吸湿し易くなり、脱酸素能を低下させる原因となる。従って、当該グルコース含有量は50重量%を越えないようにすることが好ましい。

グルコースオキシダーゼ・カタラーゼは通常市販製剤のものを使用できる。その力価は30℃、1分間に酸素 1.0×10^{-3} mlを吸収する量を以て1単位とすると、該酵素の脱酸素剤中への添加量は、密封した包装内の空気を1日以内で脱酸素する場合、包装内の空気40 ml当たり、300～1000単位程度とすることにより有効な脱酸素を行うことができる。更に好ましくは、600単位程度とすることが脱酸素能及び経済性の面から特に有効である。即ち、グルコースオキシダーゼ・カタラーゼの当該含有量が300単位より少ないと脱酸素能が充分に発揮されない場合がある。また、当該含有量を1000単位より多くなるように添加しても、酸素残存量を顕著に減少せしめることができないので、1000単位以下とするのが経済的である。また、個別のグルコ

ースオキシダーゼ及びカタラーゼをそれぞれ前記力価を考慮して混合し調製することができることは勿論である。

本発明の方法においては、グルコースとグルコースオキシダーゼ・カタラーゼとを吸水性及び保水性を有する担体と共に水溶液とする。該水溶液とする際の混合は、混合により脱酸素剤の脱酸素反応をできるだけ進行させないために常温より低温にて且つ迅速に行うことが好ましい。或いは、グルコースと担体とを混合した水溶液に、予め調製したグルコースオキシダーゼ・カタラーゼの水溶液を混合することにより該水溶液を得ることもできる。

当該水溶液における水の使用量は、該担体の15～25倍重量であることが望ましく、該使用量が15倍重量より少ないと、製品とすべき脱酸素剤が、次の凍結乾燥処理を経ても多孔質となりにくく、充分な保水力のあるものが得られない。また、25倍重量より多いと、次工程の凍結乾燥に多大な時間と高額の費用を要するため生産効

7

率及び経済性の面で好ましくない。

次いで、該水溶液中におけるグルコースオキシダーゼ・カタラーゼによる酸素吸収反応を停止させるため、当該水溶液を調製できるだけ速やかに凍結させた後、酵素の活性を保持させるために真空乾燥法により乾燥させる。該凍結乾燥処理は通常方法によって実施することができる。該凍結乾燥物の水分含有量を3%以下として本発明による脱酸素剤を得ることができる。

更に、本発明においては、グルコースオキシダーゼ・カタラーゼの触媒による酸素吸収反応の結果、グルコースが酸化されてグルコン酸が生成されるため、反応系のpHは低下する。従って、pHの低下による酵素の失活を防ぐためにグルコース、グルコースオキシダーゼ・カタラーゼ及び担体の水溶液調製時に緩衝剤を予め添加しておくことが好ましい。緩衝剤としては、クエン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、またはリン酸ナトリウム等を使用することができ、脱酸素剤使用時のpHが5.0～8.0となるように

8

添加される。また当該範囲ではより高いpHにおいて脱酸素能が高くなる傾向がみられるので、反応系を中性～アルカリ性域に設定することが好ましい。ただし、pH8.0を越えると酵素活性の安定性に悪影響を及ぼすおそれがあり、また脱酸素剤保存を行う食品の味覚に悪影響を及ぼす場合もあるので好ましくない。

〔作用〕

本発明による脱酸素剤を用いて食品の脱酸素保存を行うことができる。即ち、本発明による脱酸素剤は、水を吸収させることにより前述したグルコースオキシダーゼ・カタラーゼの触媒する酸素吸収反応が開始するため、無透気性包材に食品を密封保存する直前に、本発明にかかる脱酸素剤に水を吸収させて収容食品に添加するか、または食品自体が高含水食品の場合は、本発明にかかる脱酸素剤を乾燥したままで食品に直接添付し、次いで密封することにより包装内の脱酸素が行われ、当該食品の長期保存をすることができる。該脱酸素剤の使用時に吸収さ

れる水の量は、通常担体の2～4倍重量とするのが実用的である。また脱酸素剤の形状については、保存する食品の種類または形状に応じベレット状、スティック状、シート状或いは顆粒状等のものが適宜採用される。尚、本発明による脱酸素剤は、各種食品の脱酸素保存に使用可能であり、汎用性は広いが、保存する食品は含水食品である方が好ましい。また、使用開始において脱酸素剤に水を吸収させる際に、アルコール（食用）を数％水と共に添加すると、アルコールが気化して包装内の酸素濃度を相対的にも低下させるため、より完全な脱酸素保存に有効である。

〔実施例〕

セルロースパウダー20.4g、馬鈴薯澱粉20.4g、グルコース47.4g、クエン酸三ナトリウム4.7g、水700mlを混合した後、徐々に加熱する。当該加熱は澱粉の α 化が完全になされるまでよく混合しながら行い、第1溶液を得る。該第1溶液に予め調製したグルコースオキシダ

ーゼ・カタラーゼ製剤の水溶液（酵素活性355単位/ml）を混合し、第2溶液を得る。この際、酵素の失活を防ぐため、予め調整された第1溶液は40℃以下の温度にしておく。第2溶液の混合が充分になされたら、これを成形容器に入れ、直ちに凍結する。凍結した第2溶液は、真空度0.5Torr、60℃に於いて約24時間乾燥、水分含量を3％として、本発明の脱酸素剤91gを得た。

〔試験例 I〕

第1図は、上記の実施例により得られた脱酸素剤422mg（乾燥重量）に水0.5mlを加え、40ml容量の密封した容器内の脱酸素を行った場合の容器内の酸素濃度の経時的变化を示す。試験に用いた容器は無透気性のシリンジを用い、反応は30℃で行った。

第1図より、本発明による脱酸素剤422mg（乾燥重量）に、水0.5mlを加えた場合、40ml（30℃）の空気から約8時間経ることにより脱酸素がほぼ完全に行われることが判る。

1 1

〔試験例 II〕

第1表は、2％エチルアルコールを吸収させた上記実施例の脱酸素剤を入れた場合（脱酸素区）と、脱酸素剤を入れなかった場合（対照区）と、脱酸素剤を使用せず2％エチルアルコールだけを脱酸素区と同量入れた場合（アルコール区）とにおいて、餅の保存試験を行った結果を示す。

本保存試験では、市販生餅30gを各1個使用し、当該生餅をそれぞれ160ml容量の無透気性のパウチ（PET 12 μ /AL 9 μ /ON 15 μ /HDPE 60 μ ）に密封し、30℃において保存した。また、脱酸素区には脱酸素剤1.2g（乾燥重量）に2％エチルアルコール1.5mlを吸収させた脱酸素剤を、アルコール区には2％エチルアルコール1.5mlだけを、それぞれ餅と共にパウチ内に封入した。

第1表は、前記パウチ内に密封保存後、1～4週間目のパウチ内の酸素濃度と餅表面のカビ発生度及び臭いについての官能試験結果を示し

1 2

ている。

第1表により、本発明による脱酸素剤がパウチ内の酸素を除去し、カビの繁殖を防いで餅の保存期間を延長させる効果があることが明示されている。

〔効果〕

上述したように、本発明による脱酸素剤は、担体及びその他の原材料がすべて可食性であるため、食品に直接添加することができて汎用性が広く、また、多孔質の構造をもち、比較的多量の水分を含むことができるため、酸素吸収速度が速く、吸収酸素量も多く良好な脱酸素剤である。更に、乾燥している限りは脱酸素能を停止し脱酸素能を低下させないので機能保持にも優れたものであり、脱酸素剤自体の保存性も優れたものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の脱酸素剤の一実施例による脱酸素効果を示す図、第1表は本発明による脱酸素剤の一実施例による餅の保存試験を行った

1 3

1 4

結果を示す表である。

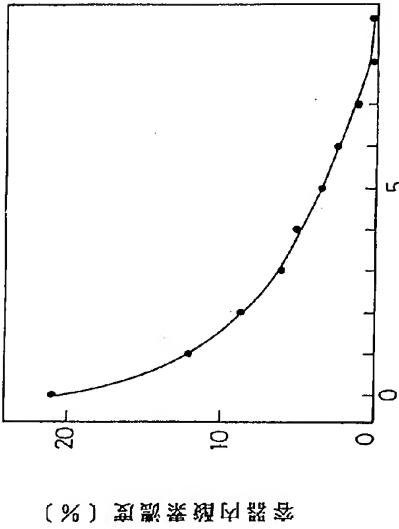
特許出願人代理人氏名

弁理士 角田 嘉



15

第 1 図



第 1 表

	0	1 週間	2 週間	4 週間
試験区 (30℃)	20.8% — 匂いなし	0.001%以下 — 匂いなし	0.001%以下 — 匂いなし	0.001%以下 — 匂いなし
対照区 (30℃)	20.8% — 匂いなし	16.1% 以下 + 匂いなし	4.39% 以下 ++ カビ臭	0.001%以下 ++ カビ臭
アルコー ル区 (30℃)	20.8% — 匂いなし	2.10% 以下 ++ カビ臭	0.001%以下 ++ カビ臭	0.001%以下 ++ カビ臭

(カビ) —: なし +: 有り ++: 多い

手続補正書 (自 発)

昭和 63 年 11 月 1 日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿



1. 事件の表示 昭和 63 年 特 許 願第 250578 号

2. 発明の名称 可食性脱酸素剤の製造方法

3. 補正をする者事件との関係 特 許 出願人

大阪市淀川区西中島 4 丁目 1 番 1 号

日 清 食 品 株 式 会 社

代表者 安 藤 宏 基

4. 代 理 人 〒 650

住 所 神戸市中央区東町 123 番地の 1 貿易ビル 9 階
電話神戸 (078) 321-8822 大代表

氏 名 井 理 士 (6586) 角 田 嘉



5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容 (1)明細書中第 3 頁第 5 行目「とする」とあるのを「とよりなる」に補正する。
 (2)同第 9 頁第 4 行目「調製」とあるのを「調製後」に補正する。
 (3)同第 12 頁第 2 行目「を混合し」とあるのを「を 200 ml 混合し」に補正する。
 (4)同第 12 頁第 7 行目「乾燥」とあるのを「乾燥し」に補正する。

力 式 登 査



明 細 書

1. 発明の名称

可食性脱酸素剤の製造方法

2. 特許請求の範囲

グルコース及びグルコースオキシダーゼ・カタラーゼを水と共に吸水性及び保水性を有する担体に担持せしめ、次いでこの担体を凍結乾燥することを特徴とする可食性脱酸素剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、食品を脱酸素保存するための可食性脱酸素剤の製造方法に関する。

〔従来技術〕

従来、グルコースとグルコースオキシダーゼ・カタラーゼ製剤と水とを共存せしめることによる脱酸素能を利用して食品の保存性を向上させる方法としては、米国特許第 2,758,932 号明細書に記載の如く、グルコースオキシダーゼ・カタラーゼ製剤及びグルコースを含む水溶液を

手続補正書 (方 式)

平成 1 年 2 月 6 日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿



1. 事件の表示 昭和 63 年 特 許 願第 250578 号

2. 発明の名称 可食性脱酸素剤の製造方法

3. 補正をする者事件との関係 特 許 出願人

大阪市淀川区西中島 4 丁目 1 番 1 号

日 清 食 品 株 式 会 社

代表者 安 藤 宏 基

4. 代 理 人 〒 650

住 所 神戸市中央区東町 123 番地の 1 貿易ビル 9 階
電話神戸 (078) 321-8822 大代表

氏 名 井 理 士 (6586) 角 田 嘉



5. 補正命令の日付 平成 1 年 1 月 31 日

6. 補正の対象 明細書 (全文) 及び図面 (全図)

7. 補正の内容 明細書を別紙の通り全文補正し、図面 (第 1 表を第 2 図) と補正します。



ポリエチレン等の耐水性を備えたフィルム材料製の袋に封入し、これを食品と共に気密的に収納する方法や、特開昭 49-86285 号公報に記載の如く、グルコースオキシダーゼ・カタラーゼ及びグルコースを含む水溶液を架橋高分子材料の如き多孔性材料中に吸収せしめた後に、これを透気性を有する耐水性フィルム材料製の袋に封入し、使用に際しては、この封入された酸素吸収剤袋を食品と共に気密容器に収納する方法があった。しかしながら、前者の方法に於いては、該フィルム材料製の袋の透気性を利用する方法であるため、該フィルム材料製の袋はごく薄くせざるを得ず、該フィルム材料が破れ、収納された食品を汚損する欠陥がある。また、後者の方法では担体として比容積の大きな多孔質性材料を使用しているために、包装材料を余分に必要とし、更に、担体として特殊な材料を必要とする欠点を有していた。また、両者共、酸素吸収剤自体が保存食品に直接接触すると食品衛生上問題となつたものであった。

そこで、上記欠点を解決したものとして、特開昭57—83266号公報による技術がある。当該技術による脱酸素剤は、グルコース、グルコースオキシダーゼ・カタラーゼ製剤及びグルコースの結晶防止剤とする水相部と、常温で固形の可食性油脂及び乳化剤とよりなる油相部との油中水滴型エルジョン状態の可食性被覆材料としたものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記特開昭57—83266号公報により開示された可食性被覆材料では、油脂を材料として使用するため、適用できる食品がビーナッツ、ヘーゼルナッツまたはチョコレート等の、油脂を含有し且つ被覆が可能な固形食品に制限される。また、酸素を吸収する反応は水相部で行われるが、当該被覆材料では、水相部は油相部に取り囲まれているため、酸素の水相部への溶け込みが容易ではなく酸素吸収速度が著しく制限される。更に、水相部の被覆材料全体に対する重量の割合は、50%か、またはそれ

以下が適当とされるため、重量当たりの吸収酸素量は極めて少なく、脱酸素をより良く行うためには多量の被覆材料を必要とする。

本発明は上記の点に鑑み完成されたものであって、可食性にして直接食品に接触することができ、しかも使用前において脱酸素能を低下させない機能保持性が良好であり、使用に際しては充分な酸素吸収力を有する脱酸素剤を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記目的を達成するため検討を重ねた結果、次の知見を得、本発明を完成した。

グルコースオキシダーゼはグルコースを酸化し、グルコン酸及び過酸化水素を生成する反応 ($C_6H_{12}O_6 + H_2O + O_2 \rightarrow C_6H_{12}O_7 + H_2O_2$) を触媒し、カタラーゼはこの反応によって生成された過酸化水素を分解する反応

($2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$) を触媒する。

即ち、($2C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightarrow 2C_6H_{12}O_7$) なる反応

3

が進行し、この反応を利用して酸素吸収即ち外界の脱酸素の作用効果を得ることができる。

また一方では、グルコースオキシダーゼの触媒する反応は水を必要とする反応であるため、乾燥によって反応を止めることができる。更に、乾燥に際しては、凍結乾燥を採用することにより、加熱による酵素の失活を防ぐことができる。かくして、当該処理により得られる凍結乾燥物は、吸湿しない限り反応を停止させたまま酸素吸収力を保持することができる脱酸素剤となるのである。従って、本発明の構成要旨とするところは、グルコース及びグルコースオキシダーゼ・カタラーゼを水と共に吸水性及び保水性を有する担体に担持せしめ、次いでこの担体を凍結乾燥することを特徴とする可食性脱酸素剤の製造方法である。

以下、本発明について詳細に説明する。

まず、本発明に於ける吸水性及び保水性を有する担体としては可食性のものが使用され、通常、セルロースパウダー、澱粉またはこれらの

4

適宜混合物が使用される。セルロースパウダーとしては、脱酸素剤を多孔質にするために通常200メッシュ以下のものを用いる。また、澱粉としては、馬鈴薯、トウモロコシ、米、小麦等の生澱粉またはそれらの加工澱粉（アルファ澱粉、デキストリン、可溶性澱粉等）を用いることができる。澱粉の使用により凍結乾燥前の水溶液中における酵素製剤等の含有物の沈澱を防ぐことができ、乾燥後の脱酸素剤の不均一をなくすと共に、型崩れするのを防ぐことができる。当該担体として澱粉とセルロースパウダーの混合物を使用する場合、保水性を良くするために、澱粉に対して1〜3倍重量のセルロースパウダーを用いることが好ましい。

本発明に使用するグルコースは、通常市販のものを使用でき、脱酸素剤中への添加量は、脱酸素剤の使用時に吸収すべき酸素の量に応じて決定される。ただし、脱酸素剤の乾燥重量に占めるグルコース含有量が50重量%を越えると、水溶液の凍結乾燥に時間がかかり、更に、乾燥

5

6

状態で脱酸素剤を保存する場合に保存中に脱酸素剤が吸湿し易くなり、脱酸素能を低下させる原因となる。従って、当該グルコース含有量は50重量%を越えないようにすることが好ましい。

グルコースオキシダーゼ・カタラーゼは通常市販製剤のものを使用できる。その力価は30℃、1分間に酸素 1.0×10^{-3} mlを吸収する量を以て1単位とすると、該酵素の脱酸素剤中への添加量は、密封した包装内の空気を1日以内に脱酸素する場合、包装内の空気40 ml当たり、300～1000単位程度とすることにより有効な脱酸素を行うことができる。更に好ましくは、600単位程度とすることが脱酸素能及び経済性の面から特に有効である。即ち、グルコースオキシダーゼ・カタラーゼの当該含有量が300単位より少ないと脱酸素能が十分に發揮されない場合がある。また、当該含有量を1000単位より多くなるように添加しても、酸素残存量を顕著に減少せしめることができないので、1000単位以下とするのが経済的である。また、個別のグルコ

ースオキシダーゼ及びカタラーゼをそれぞれ前記力価を考慮して混合し調製することができることは勿論である。

本発明の方法においては、グルコースとグルコースオキシダーゼ・カタラーゼとを吸水性及び保水性を有する担体と共に水溶液とする。該水溶液とする際の混合は、混合により脱酸素剤の脱酸素反応をできるだけ進行させないために常温より低温にて且つ迅速に行うことが好ましい。或いは、グルコースと担体とを混合した水溶液に、予め調製したグルコースオキシダーゼ・カタラーゼの水溶液を混合することにより該水溶液を得ることもできる。

当該水溶液における水の使用量は、該担体の15～25倍重量であることが望ましく、該使用量が15倍重量より少ないと、製品とすべき脱酸素剤が、次の凍結乾燥処理を経ても多孔質となりにくく、充分な保水力のあるものが得られない。また、25倍重量より多いと、次工程の凍結乾燥に多大な時間と高額の費用を要するため生産効

7

率及び経済性の面で好ましくない。

次いで、該水溶液中におけるグルコースオキシダーゼ・カタラーゼによる酸素吸収反応を停止させるため、当該水溶液を調製できるだけ速やかに凍結させた後、酵素の活性を保持させるために真空乾燥法により乾燥させる。該凍結乾燥処理は通常方法によって実施することができる。該凍結乾燥物の水分含有量を3%以下として本発明による脱酸素剤を得ることができる。

更に、本発明においては、グルコースオキシダーゼ・カタラーゼの触媒による酸素吸収反応の結果、グルコースが酸化されてグルコン酸が生成されるため、反応系のpHは低下する。従って、pHの低下による酵素の失活を防ぐためにグルコース、グルコースオキシダーゼ・カタラーゼ及び担体の水溶液調製時に緩衝剤を予め添加しておくことが好ましい。緩衝剤としては、クエン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、またはリン酸ナトリウム等を使用することができ、脱酸素剤使用時のpHが5.0～8.0となるように

8

添加される。また当該範囲ではより高いpHにおいて脱酸素能が高くなる傾向がみられるので、反応系を中性～アルカリ性域に設定することが好ましい。ただし、pH8.0を越えると酵素活性の安定性に悪影響を及ぼすおそれがあり、また脱酸素剤保存を行う食品の味覚に悪影響を及ぼす場合もあるので好ましくない。

〔作用〕

本発明による脱酸素剤を用いて食品の脱酸素剤保存を行うことができる。即ち、本発明による脱酸素剤は、水を吸収させることにより前述したグルコースオキシダーゼ・カタラーゼの触媒する酸素吸収反応が開始するため、無酸素性包装材料に食品を密封保存する直前に、本発明にかかる脱酸素剤に水を吸収させて収容食品に添加するか、または食品自体が高含水食品の場合は、本発明にかかる脱酸素剤を乾燥したままで食品に直接添付し、次いで密封することにより包装内の脱酸素が行われ、当該食品の長期保存をすることができる。該脱酸素剤の使用時に吸収さ

9

10

れる水の量は、通常担体の2～4倍重量とするのが実用的である。また脱酸素剤の形状については、保存する食品の種類または形状に応じベレット状、スティック状、シート状或いは顆粒状等のものが適宜採用される。尚、本発明による脱酸素剤は、各種食品の脱酸素保存に使用可能であり、汎用性は広いが、保存する食品は含水食品である方が好ましい。また、使用開始において脱酸素剤に水を吸収させる際に、アルコール（食用）を数％水と共に添加すると、アルコールが気化して包装内の酸素濃度を相対的にも低下させるため、より完全な脱酸素保存に有効である。

〔実施例〕

セルロースパウダー20.4g、馬鈴薯澱粉20.4g、グルコース47.4g、クエン酸三ナトリウム4.7g、水700mlを混合した後、徐々に加熱する。当該加熱は澱粉の α 化が完全になされるまでよく混合しながら行い、第1溶液を得る。該第1溶液に予め調製したグルコースオキシダ

ーゼ・カタラーゼ製剤の水溶液（酵素活性355単位/ml）を混合し、第2溶液を得る。この際、酵素の失活を防ぐため、予め調整された第1溶液は40℃以下の温度にしておく。第2溶液の混合が充分になされたら、これを成形容器に入れ、直ちに凍結する。凍結した第2溶液は、真空度0.5Torr、60℃に於いて約24時間乾燥、水分含量を3％として、本発明の脱酸素剤91gを得た。

〔試験例 Ⅰ〕

第1図は、上記の実施例により得られた脱酸素剤422mg（乾燥重量）に水0.5mlを加え、40ml容量の密封した容器内の脱酸素を行った場合の容器内の酸素濃度の経時的変化を示す。試験に用いた容器は無透気性のシリンジを用い、反応は30℃で行った。

第1図より、本発明による脱酸素剤422mg（乾燥重量）に、水0.5mlを加えた場合、40ml（30℃）の空気から約8時間経ることにより脱酸素がほぼ完全に行われることが判る。

1 1

〔試験例 Ⅱ〕

第2図は、2％エチルアルコールを吸収させた上記実施例の脱酸素剤を入れた場合（脱酸素区）と、脱酸素剤を入らなかった場合（対照区）と、脱酸素剤を使用せず2％エチルアルコールだけを脱酸素区と同量入れた場合（アルコール区）とにおいて、餅の保存試験を行った結果を示す。

本保存試験では、市販生餅30gを各1個使用し、当該生餅をそれぞれ160ml容量の無透気性のパウチ（PBT 12 μ /AL 9 μ /ON 15 μ /HDPE 60 μ ）に密封し、30℃において保存した。また、脱酸素区には脱酸素剤1.2g（乾燥重量）に2％エチルアルコール1.5mlを吸収させた脱酸素剤を、アルコール区には2％エチルアルコール1.5mlだけを、それぞれ餅と共にパウチ内に封入した。

第2図は、前記パウチ内に密封保存後、1～4週間目のパウチ内の酸素濃度と餅表面のカビ発生度及び臭いについての官能試験結果を示し

1 2

ている。

第2図により、本発明による脱酸素剤がパウチ内の酸素を除去し、カビの繁殖を防いで餅の保存期間を延長させる効果があることが明示されている。

〔効果〕

上述したように、本発明による脱酸素剤は、担体及びその他の原材料がすべて可食性であるため、食品に直接添加することができて汎用性が広く、また、多孔質の構造をもち、比較的多量の水分を含むことができるため、酸素吸収速度が速く、吸収酸素量も多く良好な脱酸素剤である。更に、乾燥している限りは脱酸素能を停止し脱酸素能を低下させないので機能保持にも優れたものであり、脱酸素剤自体の保存性も優れたものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の脱酸素剤の一実施例による脱酸素効果を示す図、第2図は本発明による脱酸素剤の一実施例による餅の保存試験を行った

1 3

1 4

結果比較図である。

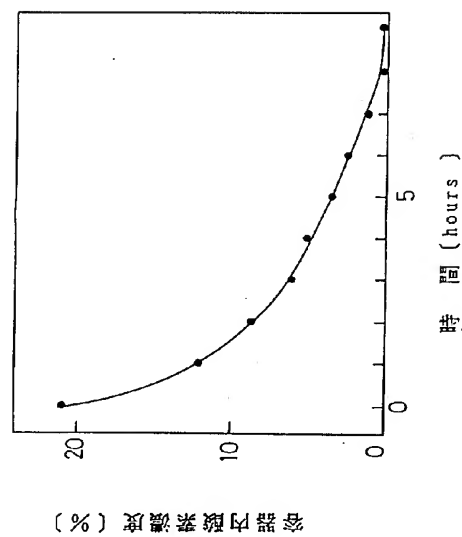
特許出願人代理人氏名

弁理士 角田



15

第 1 図



第 2 図

	0	1 週間	2 週間	4 週間
脱酸素度 カビ 官能	20.8% — 匂いなし	0.001% 以下 — 匂いなし	0.001% 以下 — 匂いなし	0.001% 以下 — 匂いなし
対照区 (30℃)	20.8% — 匂いなし	16.1% 以下 + 匂いなし	4.39% 以下 ++ カビ臭	0.001% 以下 ++ カビ臭
アルコー ル区 (30℃)	20.8% — 匂いなし	2.10% 以下 ++ カビ臭	0.001% 以下 ++ カビ臭	0.001% 以下 ++ カビ臭

(カビ) —: なし +: 有り ++: 多い